

## 異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発（第6報）

機械電子科 高木 誠 稲葉彩乃\* 井出達樹 真野 毅

Development of new-style plasma irradiation equipment for bonding dissimilar materials  
(6th Report)

TAKAGI Makoto, INABA Ayano, IDE Tatsuki and MANO Tsuyoshi

The performance of the new-style plasma irradiation equipment developed last year was verified, and it was verified that uniform plasma irradiation is possible even for large and complicated samples. This year, we irradiated stainless steel, aluminum alloy, polypropylene, and polyacetal with plasma and analyzed the surface composition change with photoelectron spectroscopy (XPS). As a result, it was confirmed that the surface contamination of the metal was removed and oxidation proceeded, and that functional groups such as hydroxyl groups, carboxyl groups and amino groups were introduced onto the surface of the plastics. It is considered that the difference in the surface composition change of the irradiated object explains the difference in the improvement in adhesion.

Keywords : Plasma irradiation, Surface treatment, XPS, Hydrophilic group, Adhesion.

キーワード : プラズマ照射、表面処理、XPS、親水基、接着

## 1 はじめに

昨年度の第3報<sup>1)</sup>に引き続き、新型プラズマ照射装置の開発を行なったので、その結果について報告する。

当研究では、プラズマ照射装置の製品化と、それを利用した前処理事業の展開を見据え、実用的プラズマ処理能力を得るための実証装置開発と、試験データを企業へ提供するライブラリ構築を目的としてきた。

平成 29 年度に我々は全固体型高周波発振器を利用した広範囲の真空領域で作動可能な新型プラズマ照射装置を製作した（第1報）<sup>2)</sup>。平成 30 年度には実証装置の安定稼働の確認と性能検証を行なった（第3報）。実証装置は、真空チャンバー内のバイアス電極板（420 × 600mm）上で高い均質性を持つプラズマ照射が可能であり、孔やスリット等の複雑形状を持つ被照射物に対しても十分なプラズマ照射効果を与えることを確認した。さらに、実証装置によってプラズマ照射を行なうことで、各種材料の接着性が向上することを確認した（第4報）<sup>3)</sup>。

今年度は、このプラズマ照射の効果がどのように発現しているかの検証を行なった。

## 2 方法

各種材料に対してプラズマ照射を行い、材料表面でどのような物性変化が起きているかについては、既に多くの研究結果が知られている<sup>4)</sup>。本研究で開発した実証装置のプラズマ照射によって材料表面が既知のように改質しているのか、について検証する必要がある。また、改質状態を考察することによって、各種材料や接着剤の組合せによる接着性向上効果の予測が可能になると想定される。

プラズマ照射による材料表面の変化を分析するためには、一般的に X 線光電子分光法（XPS）が用いられる。XPS は材料表面に X 線を照射し、励起によって放出される電子（光電子）のスペクトルを分析する。光電子スペクトルは、最表面原子組成や化学結合状態を反映するため、表面分析手段として広く利用されている。

当研究所では XPS を保有していないため、外部機関へ分析委託した。

XPS 分析を行なった試料は、ステンレス鋼（SUS304）、アルミニウム合金（A5052）、ポリプロピレン（PP）、ポリアセタール（POM）である。

SUS304 は、鉄系材料の例として選択した。ステンレス鋼は耐食性が高く、表面性状も変化しにくい。表面

\* 現 静岡県工業技術研究所 化学材料科

組成に変化があれば、プラズマ照射の効果を確認しやすいと考えた。

A5052 はアルミニウム合金の代表として選択した。アルミニウム合金は、自動車車体軽量化の目的で利用拡大が見込まれるが、溶接性が悪いため接着利用が進むと考えられている。よって、A5052 の組成変化は接着性向上手段の重要な手掛かりとなり得る。

PP は難接着性樹脂の代表格であり、自動車への利用が多い。接着性向上はPP 利用拡大の鍵である。

POM はエンジニアリングプラスチックの一つであり、強度・潤滑性を要求される部分への適用が進んでいる。一方で難接着性であるため接着性向上手段が望まれている。このような観点から分析用試料を選択した。

プラズマ照射条件は、高周波発振器入力電圧が60V、直流印加電圧が-600V、照射時間は180秒である。用いたプラズマガス種は空気と窒素(N<sub>2</sub>)で、空気は真空度40Paでプラズマを発生させた。N<sub>2</sub>プラズマ照射では、N<sub>2</sub>純度を上げるため、チャンバー内真空度を一度10Pa以下まで排気したのち、N<sub>2</sub>を50SCCM供給して40Paまで圧力上昇するのを待ってN<sub>2</sub>プラズマを発生させた。

プラズマ照射後の試料は、外部環境の影響を極力避けて速やかにXPS装置内へ導入した。

XPS分析は、旭化成株式会社基盤技術研究所に委託し、装置はアルバック・ファイ株式会社VersaProbe IIを用いた。

### 3 結果

各試料のXPS分析結果は図1~7のグラフ及び、表1~4である。

SUS304の表面組成は、空気プラズマ照射ではプラ

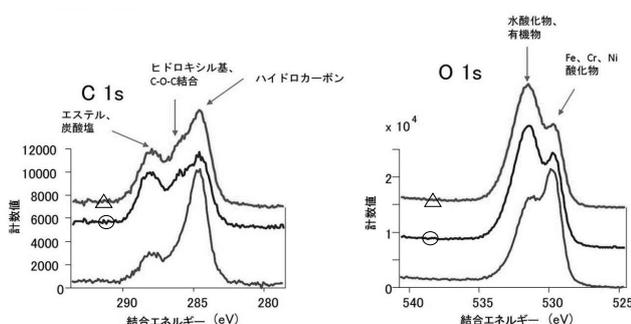


図1 SUS304のXPSによるC1sとO1sのスペクトルデータ

△: N<sub>2</sub> 雰囲気処理 ⊖: air 雰囲気処理 線のみ: 処理無し

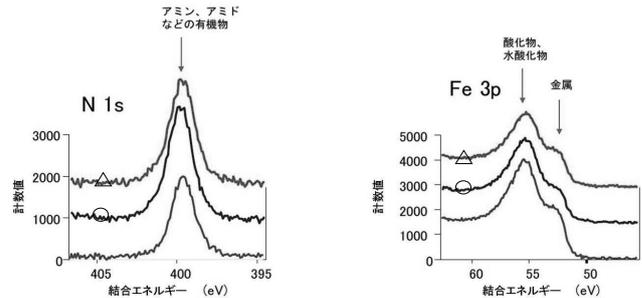


図2 SUS304のXPSによるN1sとFe3pのスペクトルデータ

△: N<sub>2</sub> 雰囲気処理 ⊖: air 雰囲気処理 線のみ: 処理無し

表1 SUS304表面元素組成のXPS分析結果

SUS	C	O	N	Fe	Cr	Ni
N <sub>2</sub> プラズマ照射	41	41	4.3	9.8	3.5	0.3
空気プラズマ照射	34	44	5.1	12	3.6	0.4
未照射	37	39	3.3	15	5.1	0.6

(注: 元素量パーセント比較 微量元素を除いているので合計は100%にならない)

ズマ未照射と比較して、炭素(C)が大幅に減少、酸素(O)が増加、窒素(N)が増加している。N<sub>2</sub>プラズマの場合はC、O、Nのいずれも増加しているが、空気プラズマほどの変化ではない。表面上のCは炭化水素形態であるが、プラズマ照射(空気、N<sub>2</sub>ともに)によって減少し、エステルや炭酸塩、ヒドロキシル基の存在が目立つようになる。Oも酸化物形態から水酸化物、有機物(エステル等)への変化が起きている。このほかNの増加はアミン(-NH<sub>2</sub>)、アミド(-NH-)化合物の増加を示している。

A5052の表面組成は、空気プラズマ照射ではプラズマ未照射と比較して、Cが大幅に減少、Oが増加、Nは減少している。N<sub>2</sub>プラズマの場合はC、O、Nのいずれもほとんど変化がない。表面上のCは炭化水素形

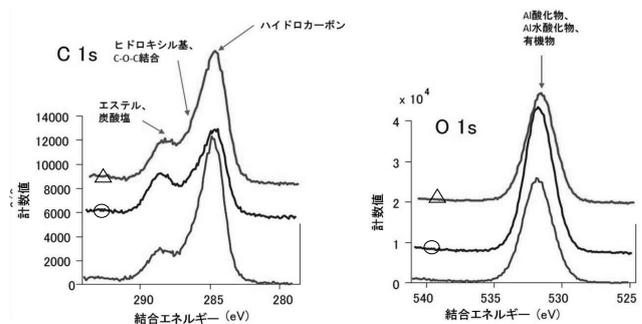


図3 A5052のXPSによるC1sとO1sのスペクトルデータ

△: N<sub>2</sub> 雰囲気処理 ⊖: air 雰囲気処理 線のみ: 処理無し

態であるが、プラズマ照射（空気、N<sub>2</sub>ともに）によって減少し、エステルや炭酸塩、ヒドロキシル基の存在が目立つようになる。Oの量は変化するが、水酸化物、有機物（エステル等）の形態から大きな変化はない。Nの量も形態も変化がほぼない。

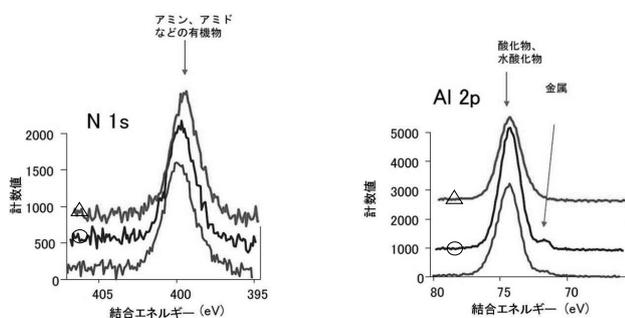


図4 A5052のXPSによるN1sとAl2pのスペクトルデータ

△: N<sub>2</sub> 雰囲気処理 ⊖: air 雰囲気処理 線のみ: 処理無し

表2 A5052表面元素組成のXPS分析結果

A5052	C	O	N	Al	Mg	Na	Si
N <sub>2</sub> プラズマ照射	45	39	3.2	8.4	0.9	0.5	1.5
空気プラズマ照射	32	49	2.7	11	1.6	0.5	1.9
未照射	44	40	3.0	9.4	1.9	0.3	1.1

(注: 表1に同じ)

PPの表面組成は、空気プラズマ照射ではプラズマ未照射と比較して、Cが大幅に減少、Oが増加、Nが増加している。N<sub>2</sub>プラズマの場合も同様であるが、空気プラズマほどの変化ではない。表面上のCは炭化水素形態であるが、これはポリプロピレン自体と重なっており識別はできない。しかし、プラズマ照射（空気、N<sub>2</sub>ともに）によって、エステルや炭酸塩、ヒドロキシル基の存在が目立つようになる。Oはポリプロピレンには本来存在しないが、化合物形態のOが見えることから、これらはカルボン酸やエステル類等であると考えられ

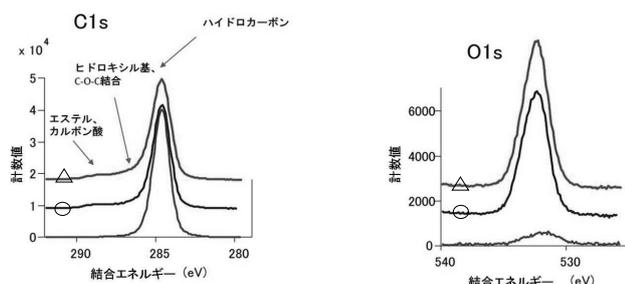


図5 PPのXPSによるC1sとO1sのスペクトルデータ

△: N<sub>2</sub> 雰囲気処理 ⊖: air 雰囲気処理 線のみ: 処理無し

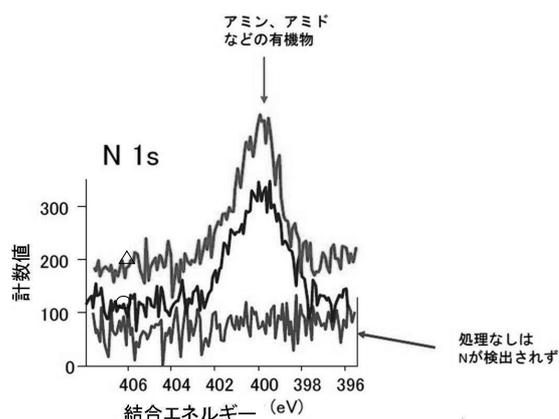


図6 PPのXPSによるN1sのスペクトルデータ

△: N<sub>2</sub> 雰囲気処理 ⊖: air 雰囲気処理 線のみ: 処理無し

表3 PP表面元素組成のXPS分析結果

PP	C	O	N
N <sub>2</sub> プラズマ照射	88	11	0.6
空気プラズマ照射	89	10	0.7
未照射	99	1.3	N.D.

(注: 表1に同じ)

る。このほか未照射では存在しないNの発現はアミン、アミド化合物の増加である。

POMの表面組成は、空気プラズマ、N<sub>2</sub>プラズマのいずれもプラズマ未照射と比較して明確な組成変化は起きていない。スペクトル変化も小さく、影響はほぼ見当たらない。

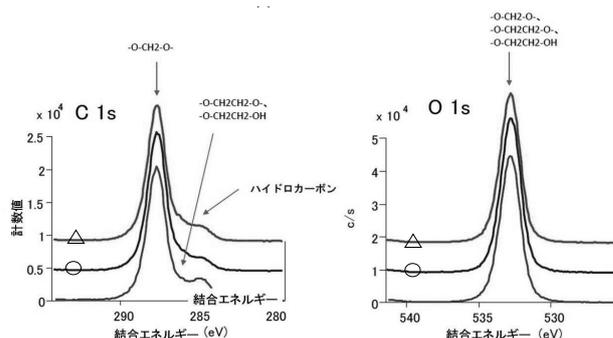


図7 POMのXPSによるC1sとO1sのスペクトルデータ

△: N<sub>2</sub> 雰囲気処理 ⊖: air 雰囲気処理 線のみ: 処理無し

表4 POM表面元素組成のXPS分析結果

POM	C	O	N	Si
N <sub>2</sub> プラズマ照射	53	47	0.2	0.1
空気プラズマ照射	51	48	0.4	0.4
未照射	53	46	0.3	0.3

(注: 表1に同じ)

#### 4 考察

SUS304のXPS分析結果からは、SUS表面の有機物、つまり汚れが分解・除去されていることが伺える。特に、水酸基やアミン、アミド化合物は親水性であり、プラズマ照射によって表面が清浄化されるだけでなく、生成する親水基が表面の親水性向上に影響している、という各種文献の示唆<sup>5)</sup>が確認された。

A5052の結果からは、A5052表面の有機物、つまり汚れは空気プラズマによって分解・除去されているが、N<sub>2</sub>プラズマでは、空気プラズマほどの分解・除去能力はない。目立っているのは、空気プラズマ照射により、炭化水素汚れが除去されて金属表面の正常部が増加している点である。この部分が接着性向上に効果的である。

PPの結果からは、表面に生成される水酸基やアミン、アミド化合物は、ポリプロピレンのオレフィン鎖が酸化、または窒化することで生成しており、これらの化合物が親水性であることから、表面の親水性と接着性向上に影響している、という各種文献の示唆が実証された。

POMの主成分がCとOであることから影響が見えにくいことは予測されたが、主成分以外のエステルやカルボン酸等の影響もほとんど確認できない。POMに対してはプラズマ照射による接着性向上は効果が少ないことが予想されるが、この仮説は別の実験によって補強されている。

#### 5 まとめ

空気とN<sub>2</sub>のプラズマ種の差であるが、空気の方が効果が大きく、N<sub>2</sub>特有の効果を見出すには至らなかった。これは、N<sub>2</sub>プラズマより大気中に含まれるO<sub>2</sub>のプラズマの方が被照射物に対する影響が大きいため、と考えられる。空気プラズマでもPP表面にNを導入出来ることから、プラズマ発生時にはNとOの相互作用による反応も存在している。O<sub>2</sub>だけでは、プラズマ励起条件が厳しくなることから、空気は実用的なプラズマ

種である。

プラズマ照射による表面変化に関し、金属類は、主として表面汚れの分解と酸化の影響が伺える。接着性向上は、汚れの影響が除かれたことと、酸化による極性基との親和性向上が効いているものと予測される。樹脂類は、樹脂組成の変化による極性基との親和性向上の影響が大きい。これらの結果から予測される接着性向上のメカニズムについては(第7報)で論じている。

#### 謝辞

X線光電子分光法による結果の考察にアドバイスを頂きました旭化成株式会社基盤技術研究所の仲野靖浩様に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 高木誠 他：「異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発(第3報)」．静岡県工業技術研究所研究報告，第12号，83-86(2019)．
- 2) 高木誠 他：「異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発(第1報)」．静岡県工業技術研究所研究報告，第11号，106-107(2018)．
- 3) 稲葉彩乃 他：「異種材料接合のための新型プラズマ照射装置の開発(第4報)」．静岡県工業技術研究所研究報告，第12号，87-90(2019)．
- 4) 小駒益弘，田中邦翁：第1編 表面・界面をつくるには 第1章 各種形成技術の進歩 第7節 大気圧プラズマを用いた表面処理技術の進歩，「表面・界面技術ハンドブック」初版(株式会社エヌ・ティー・エス)，pp.48-55(2016)．他
- 5) 原賀康介，佐藤千明：第5章 信頼性の高い接着接合を行うためのポイント 3. 施工上のポイント 3.1 表面改質による接着信頼性の向上 (1) 表面改質の採用，「自動車軽量化のための接着接合入門」，初版(日刊工業新聞社，)，pp.162-163(2015)．他